

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-187614

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)8月3日

H 01 G 9/00

A-7924-5E

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑭ 特 願 昭62-18582

⑮ 出 願 昭62(1987)1月30日

⑯ 発 明 者 森 本 剛 神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25  
 ⑰ 発 明 者 平 塚 和 也 神奈川県横浜市泉区弥生台72-7  
 ⑱ 発 明 者 真 田 恭 宏 神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町1404  
 ⑲ 発 明 者 有 賀 広 志 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
 ⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉑ 出 願 人 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 比表面積が1,800 ~ 3,500  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均細孔径が5 ~ 15  $\text{\AA}$ で、かつ全細孔容積に対する内径20  $\text{\AA}$ 以上の細孔の占める容積の比率が20 ~ 40%である炭素系材料よりなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。
- (2) 前記炭素系材料が、石油コークス、ヤシガラ、フェノール系樹脂粉末を炭化・賦活してなる活性炭である特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。
- (3) 電解液として非水溶媒系電解液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の電気二重層コンデンサ。
- (4) 電解液として水溶液系電解液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2

項記載の電気二重層コンデンサ。

- (5) 前記水溶液系電解液の溶質が、硫酸、4フッ化ホウ酸および硝酸から選ばれた無機酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化アンモニウムから選ばれた無機塩基、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウムおよび塩化アンモニウムから選ばれた塩化物、または炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムおよび炭酸アンモニウムから選ばれた炭酸塩である特許請求の範囲第4項記載の電気二重層コンデンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気二重層コンデンサ、詳しくは炭素系材料よりなる分極性電極を用いた電気二重層コンデンサに関する。

(従来の技術、発明が解決しようとする問題点)

電気二重層コンデンサに用いる炭素質よりなる分極性電極としては、従来、活性炭と電解液とを混合してペースト化して用いるものが提案されて

いる(特公昭55-41015号公報)。

しかしながら、このようなペースト電極に使用された活性炭の比表面積は実際上はせいぜい1,500  $\text{m}^2/\text{g}$  程度であり、この電極を用いたコンデンサは単位体積当りの容量が不十分であるという問題点があった。

また、炭素質として活性炭繊維を用いた電極も特公昭60-15138号公報に開示されているが、空隙率が大きいため、やはり単位体積当りの容量が不十分であった。

さらに、特開昭60-42809号公報には、コンデンサの低温特性の改良を目的として平均細孔径15Å以上の活性炭を用いることが記載されているが、この場合には活性炭の賦活を促進すると細孔径が増大して低温特性は改良されるが、一方では常温における容量が低下するという問題点があった。

このほかにも、特開昭61-102023号公報には、同じく低温特性の改良を目的として、全細孔容積に対する直径2nm以上の細孔の占める

活性炭が好適に用いられる。このような活性炭の物性としては、比表面積1,800～3,500  $\text{m}^2/\text{g}$  好ましくは2,000～3,300  $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径5～15Å好ましくは7～12Å、全細孔容積に対する細孔径20Å以上の細孔の占める容積の比率が20～40%であるものが好ましい。活性炭の物性が前記の範囲から外れると、容量、内部抵抗および低温特性の中で、いずれかの特性に悪影響があるので好ましくない。また、比表面積を3,500  $\text{m}^2/\text{g}$  以上に高めることは、収率の著しい低下を伴うので実用的ではない。

本発明で用いる電極としては、この活性炭粉末を電解液と混合してペースト化したものを電極として用いることも可能である。しかしながら、単位体積当りの容量と機械的強度がさらに良好な電極としては、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと略称する)など耐化学薬品性の優れた結着剤を用いて活性炭粉末をシート化してなる電極があげられる。このようなシート状電極としては、まず活性炭微粉末に対し好ましくは1～50重

容積の比率が40%以上の活性炭を用いることが記載されているが、この場合にも、低温特性は改良されるが依然として常温における容量値としては不十分であった。

本発明は、このような問題点を解決して、初期容量が高く、内部抵抗が低く、低温特性に優れた信頼性の高い電気二重層コンデンサを提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

前記の問題点を解決するために本発明は、比表面積が1,800～3,500  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、平均細孔径が5～15Åで、かつ全細孔容積に対する内径20Å以上の細孔の占める容積の比率が20～40%である炭素系材料よりなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。

本発明で分極性電極に用いる炭素系材料としては、種々のものが使用可能であるが、それらの中で特に石油コークス、石炭コークス、ヤシガラ、またはフェノール系樹脂粉末などを原料とした炭

量%、さらに好ましくは5～30重量%の好ましくはPTFE分散液を混合し、得られた粘稠な混合物を圧縮、押出もしくは圧延、またはこれらの手段を組合せることによってシート状に成型したものが好適に使用できる。

このシート状成型物は、さらに必要に応じて一軸方向、または二軸方向に延伸処理される。この延伸処理は、20～380℃好ましくは20～200℃において、好ましくは原長の1.1～5.0倍、特に好ましくは1.2～2.0倍になるように公知の方法(たとえば、特開昭59-166541号公報)により行われる。このようにして得られた延伸処理物は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、さらにロール、プレスなどにより圧延または圧縮処理した後、焼成または半焼成処理して使用する。

本発明の分極性電極と組合せて使用する電解液は特に限定されるものではなく、電気二重層コンデンサ用として使用可能なもの、すなわち非水溶液系または水溶液系の電解液が適宜使用される。

本発明で炭素系材料よりなる分極性電極と組合せて用いられる非水溶媒系電解液としては、たとえば過塩素酸、6フッ化リン酸、4フッ化ホウ酸、パーアルキルスルホン酸、またはトリフルオロメタンスルホン酸のテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩、またはアミン塩などの電気化学的に安定な溶質を、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニトロメタンなどの極性有機溶媒に0.1~3.0 M/l好ましくは0.5~1.5 M/lの濃度で溶解されたものがあげられる。

本発明で炭素系材料よりなる分極性電極と組合せて用いられる水溶液系電解液としては、高い電気伝導性を有する無機酸、無機塩基、または無機塩を溶質とするものが好適である。溶質としては、たとえば硫酸、4フッ化ホウ酸、硝酸などの酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウムなどの塩基、塩化カ

リウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩等が好適に使用される。これらの電解質の中で、硫酸、4フッ化ホウ酸、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムは、高い電気伝導度を得られる点で特に好ましい。

水溶液系電解液の濃度は、10~90重量%の範囲で適宜選定することができ、一般に90重量%以上の濃度になると寒冷時に溶質が析出するなどの問題が発生し、また10重量%以下の濃度では、電導度が低下してコンデンサの内部抵抗を増大させるので好ましくない。

前述のシート状物をコンデンサの形状に合せて加工・成形した電極間に多孔質のセパレータを挟み、前記のような電解液を含浸または満たしてケース中に密閉することによって本発明による電気二重層コンデンサが得られる。

多孔質セパレータとしては、たとえばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などが

好適に使用できる。また、セパレータの厚味は50~200 μmが適当であり、80~150 μmとするのが特に好適である。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例および比較例を図面を参照して具体的に説明する。

第1表および第2表に示す種々の活性炭を、活性炭70重量%、カーボンブラック20重量%およびPTFE粉末(粒子径0.3 μm)10重量%よりなる粉末混合物100重量部に対して水200重量部を添加し、V形ブレンダー中で混和した。得られたペースト状混和物をロール成型機を用いて圧延し、厚さ1.1 mmのシートとした。このシートを300℃に予熱した状態で一軸方向に1.1倍の倍率で延伸処理して厚さ0.6 mmのシート状電極材料を得た。

このシート状電極材料を使用して、第1図に示すようなコイン型電気二重層コンデンサのユニットセル(直径20 mm、厚さ2.0 mm)を下記の手順で作製した。

前記シート状電極材料を円板状に打ち抜いて分

極性電極1および2(直径15 mm、厚さ0.6 mm)とし、この分極性電極1、2をポリプロピレン繊維不織布よりなるセパレータ3を介して互に対向させてステンレス鋼製のキャップ4およびステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に収納する。次に、ユニットセル中に所定の電解液(実施例1~6と比較例1~4においてはテトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレータをプロピレンカーボネートに1.0 M/lの濃度で溶解したもの、実施例7~12と比較例5~8においては30%硫酸水溶液)を注入して分極性電極1、2およびセパレータ3中にこの電解液を十分に含浸させた後、ポリプロピレン製パッキング6を介してキャップ4および缶5の端部をかして封口し一体化した。

前述のようにして作製した電気二重層コンデンサのユニットセルを使用し、20℃において実施例1~6と比較例1~4では2.8V、実施例7~12と比較例5~8では0.9Vで30分間定電圧充電を行い、その後1 mA定電流放電し、放電時の端子間電圧が0Vに至るまでの時間を測定し初期容量

(F) を算出した。

さらに、交流二端子法（周波数 1 K Hz）で内部抵抗を測定した。引続いて、このセルの -25℃ における容量を前記と同様にして測定し、20℃ における容量値からの容量低下率（%）を算出した。

なお、比較例中の活性炭繊維布は直径 15 mm、厚さ 0.6 mm に打ち抜き、その他は実施例と同様の操作および評価を行った。

（本頁、以下余白）

第 1 表

項目 No	活性炭原料	活性炭物性			コンデンサ特性		
		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均細孔 径 (Å)	内径 20 Å 以上細孔 占有容積 (%)	初期容量 (F)	内部抵抗 ( $\Omega$ )	低温 (-25℃) 容量低下率 (%)
1	ヤシガラ	1800	8.5	28	1.82	8.9	29.2
2	ヤシガラ	2100	10.7	30	1.85	10.2	29.3
3	フェノール系 活性炭	2130	8.0	30	1.90	9.8	32.1
4	石油コークス	2900	14.0	38	2.08	13.3	13.1
5	フェノール系 活性炭	3100	9.0	38	2.02	12.2	9.5
6	石油コークス	3300	14.5	39	2.15	15.2	11.2
1	フェノール系 活性炭繊維	1200	8.5	15	1.42	16.3	59.0
2	"	2000	15.5	25	1.70	18.2	42.5
3	"	2500	20.0	62	1.68	25.8	25.0
4	ヤシガラ	1500	12.5	32	1.45	11.2	53.1

第 2 表

項目 No	活性炭原料	活性炭物性			コンデンサ特性		
		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均細孔 径 (Å)	内径 20 Å 以上細孔 占有容積 (%)	初期容量 (F)	内部抵抗 ( $\Omega$ )	低温 (-25℃) 容量低下率 (%)
7	ヤシガラ	1800	8.5	28	3.83	2.1	25.2
8	ヤシガラ	2100	10.7	30	3.89	2.3	24.1
9	フェノール系 活性炭	2130	8.0	30	3.99	2.6	27.2
10	石油コークス	2900	14.0	38	4.33	3.0	19.8
11	フェノール系 活性炭	3100	9.0	38	4.25	3.5	15.5
12	石油コークス	3300	14.5	39	4.41	3.1	17.2
5	フェノール系 活性炭繊維	1200	8.5	15	2.52	2.3	45.6
6	"	2000	15.5	25	2.91	2.7	44.2
7	"	2500	20.0	62	2.78	4.5	38.7
8	ヤシガラ	1500	12.5	32	3.10	2.2	32.0

第 1 表（実施例 1～6、比較例 1～4）および第 2 表（実施例 7～12、比較例 5～8）から明らかなように、本発明による炭素系材料よりなる分極性電極を用いることにより、初期容量、内部抵抗および低温特性について均衡のとれた電気二重層コンデンサが得られる。

（発明の効果）

以上説明したように本発明によれば、初期容量、内部抵抗および低温特性について均衡のとれた信頼性に優れた電気二重層コンデンサを得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施態様を示す部分断面図である。

- 1、2 …… 分極性電極、
- 3 …… セパレータ、
- 4 …… キャップ、
- 5 …… 缶、
- 6 …… パッキング。

第 1 図

